

引用例 / の写し

공개특허 10-2006-0118403

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08G 61/00

C08G 63/12

(11) 공개번호 10-2006-0118403

(43) 공개일자 2006년11월23일

HOIL 51/30

(21) 출원번호 10-2006-7002902

(22) 출원일자 2006년02월10일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/009019

(87) 국제공개번호

WO 2005/014689

국제출원일자 2004년08월12일

국제공개일자

2005년02월17일

(30) 우선권 주장 103 37 346.2 2003년08월12일 독일(DE)

(71) 출원인 메르크 파텐트 게엠베하

독일 64293 다름슈타트 프랑크푸르트 스트라세 250

(72) 발명자 벡커 하인리히

독일 65817 옐슈타인-니데르요스바흐 옐슈타이너 슈트라세 5

브로이닝 에스터

독일 65817 옐슈타인-니데르요스바흐 옐슈타이너 슈트라세 5

뷔징 아르네

독일 65829 프랑크푸르트 리데르바허 슈트라세 5

발구 오엘리

독일 60489 프랑크푸르트 뢰델하이머 파크베크 18

하제 코리나

독일 60529 프랑크푸르트 헤거르슈트라세 12

슈파이처 후베르트

독일 68519 비른하임 브루노-타우트-슈트라세 20

워르크 질케

독일 56410 몬타비우르 크로쿠슈트라세 25

(74) 대리인

특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 디히드로페난트렌 단위를 함유하는 공액된 중합체 및 그의사용

요약

본 발명은 화학식 (1) 에 따른 신규 구조 단위를 함유하는 공액된 중합체에 관한 것이다. 본 발명의 물질은 중합체성 유기 발광 다이오드에서 사용되는 경우, 증가된 효율 및 더 긴 작동 수명을 특징으로 한

다.

결론

배경기술

중합체성(유기) 발광 다이오드(PLED)를 기재로 한 디스플레이 및 광 원소(lighting element)의 상용화에 대한 광범위한 연구를 약 12 년 동안 수행하였다. 이러한 발전은 EP 423 283 (WO 90/13148)에 개시된 기초적인 발광에 의해 유발되었다. 최근, 비록 간단한 하나, 첫번째의 생성물(Philips N.V.사의 면도기에서 소형 디스플레이) 또한 시판되고 있다. 그러나, 이러한 디스플레이가 현재 시장을 지배하고 있는 액정 디스플레이(LCD)와 진정으로 경쟁적이거나 또는 그보다 우수하기 위해서는 아직까지 현저한 향상을 필요로 한다. 특히, 시장의 요구(가장 중요하다고 명명하기 위한 채도, 효율성, 작동 수명)를 충족시키는 모든 방출 색상(적색, 녹색, 청색)을 위한 중합체를 제공하는 것이 필요하다.

전-색상 디스플레이용 중합체로서 다양한 부류의 물질을 제안하거나 또는 개발하였다. 따라서, 예를 들어 EP 0642208, WO 99/54365, WO 00/22027, WO 00/22026 및 WO 00/46321에서 개시된 바와 같은 폴리불루오렌 유도체가 가능하다. 더욱이, EP 0707020, EP 0894107 및 WO 03/020790에 개시된 바와 같은 폴리스피로비롤루오렌 유도체 또한 가능하다. WO 02/077060에 개시된 바와 같이, 삼기 연결된 구조 원소 2 개의 조합을 포함하는 중합체 또한 제안되었다. 일반적으로, 구조 원소로서 폴리-파라-페닐렌(PPP)을 함유하는 중합체가 삼기 사용에 가능하다. 삼기 연결된 부류 외에, 추가의 가능한 중합체는 예를 들어, "사다리 PPP (ladder PPP)" (LPPP) (예를 들어, WO 92/18552에 기술된 바와 같은), 폴리테트라히드로피렌 (예를 들어, EP 699699에 기술된 바와 같은) 및 또한 안사 구조(ansa structure)를 포함하는 PPP (예를 들어, EP 630086에 기술된 바와 같은)이다.

삼기 연결된 특허 출원의 일부에서 이미 발전된 바와 같이, 모든 3 가지 방출 색상을 생성하기 위해서는, 특별한 공단합체를 적절한 중합체 내로 공중합시키는 것이 필요하다 (예를 들어, WO 00/46321, WO 03/020790 및 WO 02/077060 참조). 청색-방출 기재 중합체(백본)에서 출발한 다음, 일반적으로 2 가지 다른 입자치단 색상이면 적색 및 녹색을 생성하는 것이 가능하다.

PLED의 일반적인 구조는 삼기 연결된 특허 출원 또는 특허에 기술되어 있고, 또한 여기에 더 상세히 설명되어 있다. 한편, PLED를 기재로 한 단일-색상 및 또한 다색상 또는 전-색상 디스플레이 모두의 상용화가 고려되고 있다. 단일-색상 디스플레이가 간단한 코팅 기술 (예를 들어, 닥터 블레이드 코팅(doctor blade coating), 스핀 코팅(spin coating))에 의해 생성될 수 있는 반면, 프린팅 방법의 사용 (예를 들어, 잉크젯 프린팅, 오프셋 프린팅(offset printing), 그라비아 프린팅(gravure printing), 스크린 프린팅)은 다색상 또는 전-색상 디스플레이에 원소를 위해 매우 가능하게는 필요할 것이다. 모든 이러한 방법은 수용성 중합체를 필요로 한다.

삼기 연결된 특허 출원에서 기술된 중합체의 일부는 연결된 출원을 위한 우수한 성질을 갖고 있다. 첫 번째의 그리고 주요한 중요 성질은 하기이다:

?PLED에서 사용되는 경우, 높은 발광 및 에너지 효율.

?PLED에서 사용되는 경우 긴 작동 수명.

?낮은 작동 전압.

?PLED에서 사용되는 동안, 및 또한 적절한 장치에 도입되기 전 둘 다의 경우, 우수한 저장 안정성.

?외도록 적절한 코팅 방법을 가능하게 하는 유기 용매 내에서의 우수한 용해성.

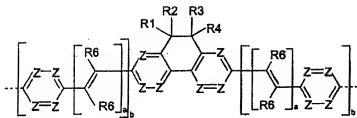
?질량-생성된 생성물 내에서의 경제적인 사용은 가능하게 하는 현저한 용융성.

?전-색상 디스플레이를 가능하게 하는 다양한 색상의 현실성(Achievability).

현재 놀라게도, 치환된 디하이드로페난트렌 단위를 포함하는 신규 부류의 중합체는 삼기 연결된 선행 기술보다 나은 매우 우수한 성질을 나타낸다는 것을 발견하였다. 따라서, 이러한 중합체 및 PLED에서의 그 사용은 본 발명의 주제이다.

발명의 상세한 설명

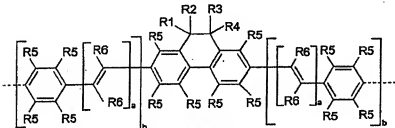
비치환된 폴리(디하이드로페난트렌)은 JP 04268322 및 T. Yamamoto 등(Macromolecules 1992, 25, 1214-1223)에 의해 기술되어 있다. 그러나, 9,10 위치에서 및 또한 방향족 상에서의 치환체의 결과로 인해, 비치환된 중합체는 불용성이고 따라서 용액으로부터 가공될 수 없기 때문에, 이러한 중합체는 본 발명에 따른 중합체에 대한 대안을 나타내지는 않는다. 마찬가지로, F. Uckert (논제, University of Mainz 1998)는 올리고(9,9,10-테트라메틸-9,10-디하이드로페난트렌)의 합성을 기술하고 있다. 그러나, 이러한 빌딩 블록으로부터의 중합체의 합성은 낮은 용해성으로 인해 디스플레이에서의 올리고머 테스트를 가능하게 하지 않았다. 동일한 연구가 폴리(9,10-디메틸-9,10-비스(피발로일옥시)-9,10-디하이드로페난트렌)의 합성을 기술하고 있다. 이것이 비교적 용해성이고, 원칙적으로 청색 전계발광(electroluminescence)을 나타내더라도, 이 물질물 포함하는 PLED에서의 에너지 소비는 높은 작동 전압



화학식 (Ia)

여기서, 사용된 추가의 기호는 화학식 (I)에서의 상기 기술된 바와 동일한 의미를 가진다.

본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, 화학식 (Ib)에서 나타난 바와 같이 $X = C(R3)(R4)$ 이고 $Z = C(R5)$ 이다:



화학식 (Ib)

여기서, 사용된 추가의 기호는 화학식 (I)에서의 상기 기술된 바와 동일한 의미를 가진다.

중합체는 공액, 부분 공액 또는 비공액될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현예에서, 중합체는 공액 또는 부분공액되며; 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, 중합체는 공액된다.

본 발명의 목적을 위해, 공액된 중합체는 주쇄 내에, 상응하는 헤테로원자에 의해 또한 대체될 수 있는 sp^2 -혼성화된 (hybridized) 탄소 원자를 주로 포함하는 중합체이다. 가장 간단한 경우에, 이는 주쇄에 있는 이중 및 단일 결합의 존재의 변경을 의미한다. "주쇄"는 공액에 방향을 초래하는 자연 발생 결합이 들어 "공액된 중합체"를 무효로 하지 않는다는 것을 의미한다. 더욱이, 중합체는 마찬가지로 예를 들어 아릴아민 단위 및/또는 특정한 헤테로사이클 (즉, N, O 또는 S 원자를 통한 공액) 및/또는 유기 금속 착체 (즉, 금속 원자를 통한 공액)가 주쇄에 존재한다면, 본 특허 출원에서 공액된 것이라고 말한다.

본 발명의 목적을 위해, 부분 공액된 중합체는 주쇄에서 비공액된 부분에 의해 방해받는 상대적으로 긴 공액 부분을 갖는 것이거나 또는 주쇄에서 비공액된 중합체의 측쇄에서 상대적으로 긴 공액 부분을 갖는 중합체이다. 반면, 간단한 (타오)에테르 가교, 알킬렌설퍼, 에스테르, 아마이드 또는 이미드 연결과 같은 단위는 비공액된 분절로서 명백히 정의된다.

본 발명의 중합체는 화학식 (I) 단위뿐만 아니라 추가의 구조 요소 (structure element)를 추가로 포함할 수 있다. 특히, 상기는 상기 언급된 특허 출원에서 개시되었던 것들이다. 이 점에서 참고가 될 상기 언급된 특허 출원 WO 02/077060에서 상대적으로 이해력있게 열거될 수 있으며; 이는 본 발명에 한도로써 삽입된다. 이러한 추가의 구조 단위는 예를 들어 하기 기술된 부류로부터 나올 수 있다:

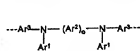
- 1 군: 중합체의 평균 주입 및/또는 수송 성질을 현저히 향상시키는 단위;
- 2 군: 중합체의 전자 주입 및/또는 수송 성질을 현저히 향상시키는 단위;
- 3 군: 1 군 및 2 군의 개별의 단위의 조합을 포함하는 단위;
- 4 군: 형광보다는 인광 (phosphorescence)이 수득될 수 있게 방출 특성을 변경시키는 단위;
- 5 군: 단일선 상태에서 삼중선 상태로의 전이를 돕는 단위;
- 6 군: 생성 중합체의 형태 또는 방출 색상에 영향을 미치는 단위;
- 7 군: 전형적으로 백본으로서 사용되는 단위.

본 발명에 따른 바람직한 중합체는 하나 이상의 구조 요소가 전하 수송 성질을 갖는, 즉, 1 군 및/또는 2 군의 단위를 포함하는 것들이다. 본 특허 출원의 목적을 위해, 그러한 구조 요소는 하기 특성을 갖는다: 만약 이러한 구조 요소가 사용되어 단독중합체 또는 단독올리고머를 생성한다면, 이것들은 화학식 (I)의 구조 요소로만 이루어진 중합체의 경우보다 하나 이상의 전하 밀도, 즉 전자 또는 정공에 대한 현저히 더 높은 전하 밀도 이동성을 갖게 될 것이다. 전하 밀도 이동성 ($cm^2/(Vs)$ 으로 측정됨)은 바람직하게는 10 이상, 특히 바람직하게는 50 이상 더 높다.

정공 수송 성질을 갖는 1 군의 구조 요소는 예를 들어, 트리아릴아민 유도체, 펜디진 유도체, 테트라아릴렌-파라-페닐렌디아민 유도체, 페노티아진 유도체, 페녹사진 유도체, 디히드로페나진 유도체, 티엔트렌 유

도체, 디벤조-*p*-디옥신 유도체, 페녹사틴인 유도체, 카르바졸 유도체, 아졸렌 유도체, 티오펜 유도체, 피롤 유도체, 푸란 유도체 및 높은 HOMO (HOMO = 최고 점유 분자 궤도 함수)를 갖는 추가의 0-, S- 또는 N- 함유 헤테로사이클이며 ; 이러한 아릴아민 및 헤테로사이클은 중합체에서 바람직하게는 5.8 eV 미만 (진공 수준에 비해), 특히 바람직하게는 5.5 eV 미만의 HOMO를 초래한다.

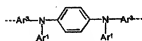
1 군의 바람직한 단위는 하기 화학식 (II) 내지 (XX)의 단위이다 :



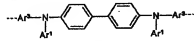
화학식 (II)



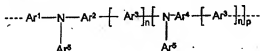
화학식 (III)



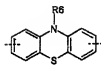
화학식 (IV)



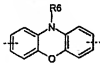
화학식 (V)



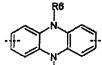
화학식 (VI)



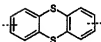
화학식 (VII)



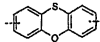
화학식 (VIII)



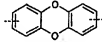
화학식 (IX)



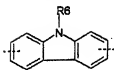
화학식 (X)



화학식 (XI)



화학식 (XII)



화학식 (XIII)



화학식 (XIV)



화학식 (XV)



화학식 (XVI)



화학식 (XVII)



화학식 (XVIII)



화학식 (XIX)



화학식 (XX)

(식 중, 치환체 R1 내지 R6는 상기 정의된 바이고, 다양한 화학식은 치환체 R1에 의해 자유 위치에서 치환될 수 있고, 기호 및 표시는 하기 의미를 가짐 :

n은 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 0, 1 또는 2이며 :

p는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 0, 1 또는 2이며, 바람직하게는 0 또는 1이며 :

0 또는 1 또는 2 또는 3 이며, 바람직하게는 1 또는 2 이며 ;

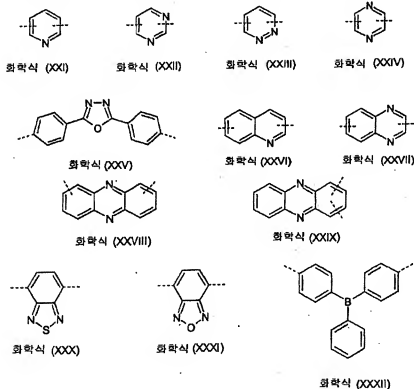
Ar^1 , Ar^3 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각각은 탄소수 2 내지 40 의, 치환 또는 비치환될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이며, 가능한 치환제 R1 은 잠재적으로 임의의 자유 위치에 위치할 수 있으며 ;

Ar^2 , Ar^4 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각각은 Ar^1 , Ar^3 에 대해 정의된 바와 같거나 또는 치환 또는 비치환된 스티베닐렌 또는 플라닐렌 단위이며 ;

Ar^5 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 Ar^1 에 대해 정의된 바와 같은 시스템, 또는 방향족 원자 (탄소 원자 또는 헤테로원자) 9 내지 40 개를 갖고 치환 또는 비치환될 수 있고 둘 이상의 융합 고리를 포함하는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이며 ; 가능한 치환제 R1 은 잠재적으로 임의의 자유 위치에 위치할 수 있음).

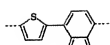
전자 수송 성질을 가진 2 군의 구조 원소는 예를 들어, 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 피라디진 유도체, 피라진 유도체, 안트라센 유도체, 트리아일보란, 옥사디아졸 유도체, 퀴놀린 유도체, 퀴놀살린 유도체, 페니진 유도체, 아릴보란 및 낮은 LUMO (LUMO = 최저 비정유 분자 궤도 함수) 를 가진 추가의 0-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클이며 ; 이러한 헤테로사이클은 중합체에서 바람직하게는 2.7 eV 초과 (진공 레벨에 비해), 특히 바람직하게는 3.0 eV 초과 의 LUMO 를 초래한다.

2 군의 바람직한 단위는 화학식 (XXI) 내지 (XXVIII) 의 단위이다 :

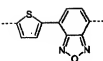


(식 중, 다양한 화학식은 치환제 R1 에 의해 자유 위치에서 치환될 수 있음).

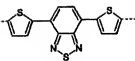
정공 이동성을 증가시키는 단위 및 전자 이동성을 증가시키는 단위가 서로 직접 결합되어 있는 3 군의 단위, 본 발명의 중합체에 존재하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 단위는 특히, 화학식 (XXIX) 내지 (XXXII) 의 단위 또는 더욱 일반적으로 화학식 (XXXIII) 의 단위이며, 이는 화학식 (II) 내지 (X) 의 하나 이상의 구조 및 화학식 (XXI) 내지 (XXXII) 의 하나 이상의 구조 둘 다를 포함하며, 다양한 화학식은 치환제 R1 에 의해 자유 위치에서 치환될 수 있고, 기호 R1, R2, R3, R4, R5, Ar^1 및 표시 n, p 및 o 는 상기 정의된 바와 같고, Y 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 각 경우에 O, S, Se, N, F, Si 또는 Ge 일 수 있다. 그러나, 당업자가 상기 언급된 구조 (II) 내지 (X) 또는 (XXI) 내지 (XXXII) 의 추가의 적합한 조합을 합성하고, 이를 본 발명의 중합체 내로 혼입하는 것은 원래 간 단한 일이라고 말할 수 있다.



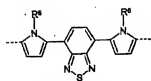
화학식 (XXXIII)



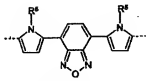
화학식 (XXXIV)



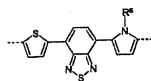
화학식 (XXXV)



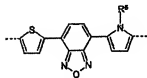
화학식 (XXXVI)



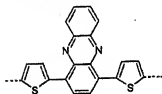
화학식 (XXXVII)



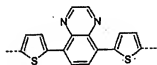
화학식 (XXXVIII)



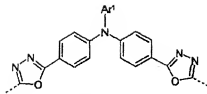
화학식 (XXXIX)



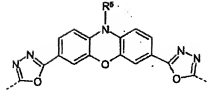
화학식 (XXXX)



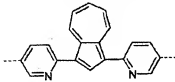
화학식 (XXXXI)



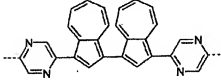
화학식 (XXXXII)



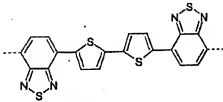
화학식 (XXXXIII)



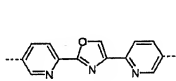
화학식 (XXXXIV)



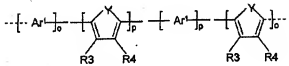
화학식 (XXXXV)



화학식 (XXXXVI)



화학식 (XXXXVII)



화학식 (XXXXVIII)

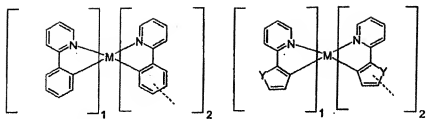
4 군의 구조 단위는 단일선 여기 상태에서 삼중선 여기 상태로의 수송을 가능하게 하고, 실온에서조차 삼중선 상태에서 고요율로 빛을 방출할 수 있는, 즉 전계형광보다는 전계인광을 나타내는 것들로, 이는 중 중 에너지 효율을 증가시킨다. 저분자량 OLED에서의 삼기 금속 착체의 사용은 예를 들어, [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 4-6]에 기술되어 있다.

?삼기 목적에 적합한 화합물의 한 부류는 중원자 (heavy atom), 즉 원소주기율표에서 36 초과와 원자수를 갖는 원자를 포함하는 화합물을 포함한다.

?삼기 언급된 조건을 충족시키는 d 및 f 전이 금속을 포함하는 화합물은 특히 본 목적에 유용하다. 8 내지 10 족의 원소 (즉, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt)를 포함하는 이러한 유형의 구조 단위가 매우 특히 바람직하다.

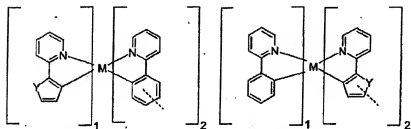
?본 발명의 중합체를 위한 가능한 구조 단위는 예를 들어, 특허 출원 WO 02/068435, WO 02/081488, EP 1239526 및 WO 04/026886에 기술된 다양한 착체이다.

상용하는 단량체는 특허 출원 WO 02/068435에 기술되어 있다. 4 군의 바람직한 단위는 하기 화학식 (X X X X IX) 내지 (LVI)를 갖는 단위이다 :



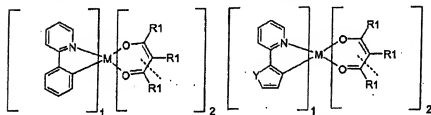
화학식 (XXXXX)

화학식 (L)



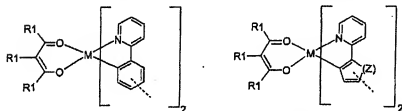
화학식 (LI)

화학식 (LII)



화학식 (LIII)

화학식 (LIV)



화학식 (LV)

화학식 (LVI)

(식 중, 구조는 치환체 R1 에 의해 자유 위치에서 치환될 수 있고, M 은 Rh 또는 Ir 일).

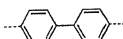
5 군의 구조 원소는 단일선 상태에서 삼중선 상태로의 전이를 돕고, 4 군의 구조 원소와 함께 지지 용량에서 사용될 수 있으며, 4 군의 구조 원소의 인광 성질을 향상시키는 것들이다. 상기 유형의 가능한 구조 원소는 특히 미공개된 특허 출원 DE 10304819.7 및 DE 10326627.6 에 기술된 바와 같은 카르바올 단위, 특히 비활적하게는 가교된 카르바올 이량체 단위이다.

중합체의 형태 또는 방출 색상에 영향을 미치는 6 군의 구조 원소는 화학식 (I) 및 화학식 (II) 내지 (LVI) 의 것 및 또한 상기 언급된 군에 해당하지 않는 즉, 전하 단체 이동성에 거의 영향을 미치지 않거나 또는 아예 영향을 미치지 않거나 또는 유기 금속 착체가 아니거나 또는 단일선 상태에서 삼중선 상태로의 전이에 거의 영향을 미치지 않거나 또는 아예 영향을 미치지 않는, 하나 이상의 추가의 방향족 또는 다른 공액 구조를 포함하는 것을 포함한다.

여기에서 탄소수 6 내지 40 의 방향족 구조 또는 스티렌, 비스스티릴아릴렌 또는 폴라 유도체가 바람직하며, 이는 각각 하나 이상의 비방향족 라디칼 R1 에 의해 치환될 수 있다.

여기에서, 1,4-페닐렌, 1,4-나프틸렌, 1,4- 또는 9,10-안트라세닐렌, 1,6- 또는 2,7- 또는 4,9-피레닐렌, 3,9- 또는 3,10-페라렌, 2,7- 또는 3,6-벤조트레닐렌, 4,4'-비페닐렌, 4,4'-테르페닐렌, 4,4'-비-1,1'-나프틸렌, 4,4'-스틸렌, 4,4'-비스스티릴아릴렌 또는 4,4'-폴라 유도체의 혼입이 특히 바람직하다.

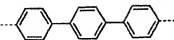
하기 화학식 (L VII) 내지 (LXVIII) 의 치환 또는 비치환 구조가 매우 특히 바람직하다.



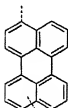
화학식 (L VII)



화학식 (L VIII)



화학식 (L IX)



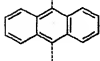
화학식 (L X)



화학식 (L XI)



화학식 (L XII)



화학식 (L XIII)



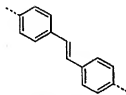
화학식 (L XIV)



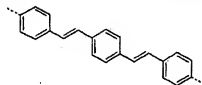
화학식 (L XV)



화학식 (L XVI)



화학식 (L XVII)

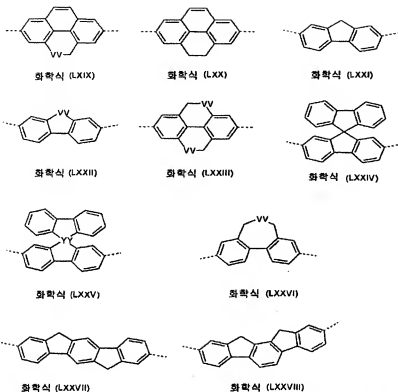


화학식 (L XVIII)

7 군의 구조 원소는 탄소수 6 내지 40 의 방향족 구조를 포함하고, 전형적으로 중합체 백분율로서 사용되는 단위이다. 이는 예를 들어, 4,5-디히드로피렌 유도체, 4,5,9,10-테트라히드로피렌 유도체, 플루오렌 유도체, 스피로비폴루오렌 유도체, 5,7-디히드로디벤조옥세핀 유도체 및 시스- 및 트랜스-인덴올루오렌 유도체일 수 있다. 7 군의 바람직한 단위는 하기 화학식 (L XIX) 내지 (L X X VIII) 를 갖는 단위이며, 다양한 위치는 치환체 R1 에 의해 치환될 수 있고,

YY 는 Si 또는 Ge 이고

VV 는 O, S, Se 이다.



여기에서, 화학식 (I) 의 구조 단위뿐만 아니라, 동시에 1 군 내지 7 군 사이에서 선택되는 하나 이상의 단위를 포함하는 본 발명에 따른 중합체가 바람직하다.

마찬가지로, 한 군으로부터의 하나 초과와 단위 구조가 동시에 존재하는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 1 군, 또는 2 군, 또는 3 군, 또는 4 군, 또는 5 군, 또는 6 군, 또는 7 군으로부터의 둘 이상의 구조 단위가 동시에 존재하는 것이 바람직할 수 있다.

본 발명의 중합체는 일반적으로 10 내지 10000, 바람직하게는 50 내지 5000, 특히 바람직하게는 50 내지 2000 의 반복 단위를 가진다.

특히, 중합체의 필요한 용해성이 화학식 (I) 의 단위 및 다른 반복 단위 둘 다에 있는 치환체 R1 내지 R4 에 의해 보장된다. 만약, 치환체 R5 및 R6 가 존재한다면, 이는 또한 용해성에 기여한다. 충분한 용해성을 보장하기 위해, 평균 2 개 이상의 비방향족 탄소 원자가 반복 단위 당 치환체에 존재하는 것이 바람직하다. 여기에서, 탄소 원자 4 개 이상, 특히 바람직하게는 8 개 이상인 것이 바람직하다. 이러한 탄소 원자의 일부는 또한 O 또는 S 에 의해 대체될 수 있다. 그러나, 반복 단위, 화학식 (I) 내지 (LXXVII) 및 다른 구조 유형 둘 다의 한 부분이 추가의 비방향족 치환체를 포함하지 않는 것이 어느 정도 가능하다. 골통의 형태에 악영향을 미치는 것을 피하기 위해, 선택 세에 12 개 초과와 탄소 원자를 갖는 장쇄 치환체, 바람직하게는 8 개 초과와 탄소 원자를 갖는 치환체, 특히 바람직하게는 6 개 초과와 탄소 원자를 갖는 치환체가 존재하지 않는 것이 바람직하다.

예를 들어, 화학식 (I) 에서 R1 내지 R4 의 설명에서 언급된 범위와 같이, 비방향족 탄소 원자는 적절한 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시쇄에 존재한다.

중합체에서 화학식 (I) 의 단위의 부분은 바람직하게는 10 몰%, 이상, 특히 바람직하게는 40 몰% 이상이다. 이는 특히 삼기 단위가 중합체 백분율로서 사용되는 경우 적용된다. 만약 삼기 단위가 방향 단위로서 사용된다면, 그의 비율은 바람직하게는 5 내지 20 몰% 에 있다. 방향 단위로서 적합한 화학식 (I) 의 단위는 특히, 하나 이상의 기호 a 가 1 이고, 상응하는 기호 b 가 1 또는 2 인 것들이다.

더욱이, 하기가 화학식 (I) 의 단위에 적용되는 본 발명에 따른 중합체가 바람직하다 :

X 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 C(R3)(R4) 이고 :

R1 ~ R4 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각각은 탄소수 1 내지 10 의 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시쇄이며, 여기서 하나 이상의 H 원자는 또한 탄소수 5 내지 14 (여기서, 하나 이상의 탄소 원자는 또한 N, S 또는 O 에 의해 대체될 수 있으며 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R5 에 의해 치환됨) 의 이질옥시기, 테타로아릴기, 아릴기 또는 불소에 의해 대체될 수 있으며 :

추가의 기호는 상기 화학식 (1) 에서 정의된 바와 같다.

더욱이, 하기가 화학식 (1) 의 단위에 적용되는 본 발명에 따른 중합체가 특히 바람직하다 :

X 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 C(R3)(R4) 이고 :

Z 은 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 C(R5) 이고 :

R1 - R4 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각각은 탄소수 1 내지 8 의 직쇄 또는 분지형 알킬 또는 알콕시쇄 또는 탄소수 5 내지 14 의 아릴 또는 아릴옥시기 (여기서, 하나 이상의 탄소 원자는 또한 N, S 또는 O 에 의해 대체될 수 있고 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R5 에 의해 치환됨) 이며 :

b 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 0 또는 1 이고 :

추가의 기호는 상기 화학식 (1) 에서 정의된 바와 같다.

더욱이, 하기가 화학식 (1) 의 단위에 적용되는 본 발명에 따른 중합체가 매우 특히 바람직하다 :

X 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 C(R3)(R4) 이고 :

Z 은 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 CH 이고 :

R1, R3 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각각은 탄소수 1 내지 8 의 직쇄 또는 분지형 알킬쇄 또는 탄소수 5 내지 10 의 아릴기 (여기서, 하나 이상의 탄소 원자는 또한 N, S 또는 O 에 의해 대체될 수 있으며 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R5 에 의해 치환될 수 있음) 이며 :

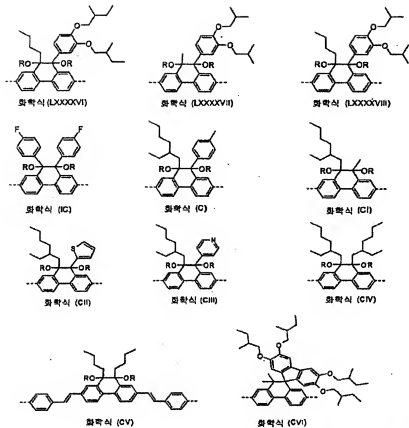
R2, R4 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각각은 탄소수 1 내지 8 의 직쇄 또는 분지형 알콕시쇄이며 :

a 는 화학식 (1) 의 단위가 방출제로서 사용된다면 각 경우에 1 이고 :

b 는 화학식 (1) 의 단위가 방출제로서 사용된다면 각 경우에 1 이고, 그렇지 않다면 각 경우에 0 이고 :

추가의 기호는 상기 화학식 (1) 에서 정의된 바와 같다.

화학식 (1) 의 특히 바람직한 구조의 예는 하기 화학식 (L X XIX) 내지 (CVI) 의 구조이며, 여기서 중합체 내의 연결은 파선으로 나타난 결합에 의해 지시되는 바와 같이, 각 경우에 디하이드로페난트렌 단위의 2,7 위치를 통해 있으며, R 은 탄소수 1 내지 8 의 직쇄 또는 분지형 알킬쇄이다 :



본 발명의 중합체는 단독중합체 또는 공중합체 중 하나이다. 본 발명에 따른 공중합체는 화학식 (I)의, 또는 화학식 (L X X IX) 내지 (CVI)의 하나 이상의 구조, 및 잠재적으로는 하나 이상의 추가의 구조, 예를 들어 화학식 (II) 내지 (L X X VI)의 구조를 포함할 수 있다.

본 발명의 공중합체는 랜덤, 교호 (alternating) 또는 블록 구조를 가지거나 또는 교대로 배열된 이러한 구조의 다수를 포함할 수 있다. 블록 구조를 가진 공중합체가 수득될 수 있고, 추가의 구조 원소가 이러한 목적에 특히 바람직할 수 있는 방법은, 예를 들어 미공개된 특허 출원 DE 10337077.3 에 상세히 기술되어 있다. 이는 본 특허 출원에 참조로써 삽입되어 있다.

용해성, 고체-상태 형태, 색상, 전하 주입 및 수송 성질, 열 안정성, 전기 광학 특징 등과 같은 성질은 다수의 상이한 구조 원소의 사용에 의해 결정될 수 있다.

화학식 (I)의 구조 단위뿐만 아니라 화학식 (II) 내지 (L X X VII)의 하나 이상의 구조 단위를 포함하는 본 발명에 따른 중합체가 바람직하다. 만약 존재한다면, 이러한 구조 원소의 비율은 1 몰% 이상, 바람직하게는 5 몰% 이상이다. 이러한 구조 원소의 최대 비율은 바람직하게는 90 몰% 이하, 특히 바람직하게는 60 몰% 이하이다. 이러한 구조 단위는 또한 중합체 내에서 교호 형태로 또는 블록으로서 무작위적으로 혼합될 수 있다.

가장 최근의 선행 기술로서 여기에 명명된 WO 03/020790 에 기술된 폴리스타피르비루오렌 및 WO 02/077060 에 기술된 폴리플루오렌에 비해, 본 발명의 중합체는 하기 이점을 가진다:

- (1) 본 발명의 중합체는, 사용되는 경우 (그렇지 않다면 그것들이 동일하거나 또는 유사한 구조를 가지는 경우)에 더 높은 발광 효율을 갖는다는 것을 놀라게도 발견하였다. 이는 특히 청색 방출을 나타내고, 마진가지로 색상 위치의 면에서 현저하게 향상된 성질을 가진 공중합체에 적용된다. 이는, 이러한 방법에서, 특히 배터리 및 가속기에 의해 동력화되는 모바일 사용 (이동 전화, 호출기, PDA 등을 위한 디스플레이)에 매우 중요한, 더 낮은 에너지 소비에서 동일한 휘도를 달성하는 것, 또는 예를 들어 발광 효율에 이로울 수 있는, 동일한 에너지 소비에서 더 큰 휘도를 수득하는 것 중 어느 하나가 가능하기 때문에, 결정히 중요하다.
- (2) 더욱이, 다시 한번 더 직접 비교해서, 본 발명의 중합체가 특히 녹색- 및 청색-방출 PLED의 경우 더 긴 작동 수명을 가진다는 것을 놀라게도 발견하였다.
- (3) 용해성 거동 (예를 들어, 소량의 농도에서의 겔화 온도, 소량의 농도에서의 점도)의 관점에서도, 본 발명의 중합체는 공지된 중합체와 동일하거나 또는 때로 광범위한 용매에서 더 우수한 용해성을 갖는다.
- (4) 본 발명의 중합체의 경우 색상의 유용성 및 달성도는 선행 기술의 것과 동일하다. 이것이 직접적인 이점이 아니라도, 본 발명에 따라 사용되는 단량체는 예상과는 달리서, 놀라게도 중합에서 추가의 방법

변수 (parameter) 를 변화시키지 않으면서 사용될 수 있다.

화학적 (II) 내지 (LXXV)의 구조가 혼입되는 방법은 다수의 예를 (예를 들어, 화학식 (II) 내지 (VI) 및 화학식 (XIV) 내지 (XX))의 수에 대해서 직접적으로 나타나 있다. 다른 구조의 경우, 수많은 기술적이며 본 발명에 포함된다. 그러나, 이런 경우에서도, 바람직한 혼입의 형태, 즉 WO 03/020790에 기술된 혼입의 형태 (mode)가 있다. 상기 기술된 단량체 (II) 내지 (LXV)의 합성에 관해, 이러한 점에서는 WO 03/020790의 이해력있는 설명만을 참조할 것이고; 이것 및 여기에 언급된 문헌은 본 발명에 참조로서 삽입되어 있다.

화학적 (XXXIII) 내지 (XXXVIII)의 단량체는 WO 03/020790에 기술된 바와 같이, 적절한 전구체를 조합함으로써 화학식 (II) 내지 (XXII)에 주어진 정보에 따라 합성될 수 있다.

전계형광 또는 전기인광을 발생하는 4 군의 단량체의 제조는 상기 언급된 특허 출원 WO 02/068435에 기술되어 있고; 이는 본 발명에 참조로서 삽입되어 있다.

단일선 상태에서 상중선 상태로 전이하는 5 군의 단량체의 제조에 관해, 이 점에서 상기 언급된 특허 출원 DE 10304819.7 및 DE 10328627.6을 참조할 수 있고; 이는 본 특허 출원에 참조로서 삽입되어 있다.

중합체의 형태 또는 반응 색상에 영향을 미치는 화학식 (LXV) 내지 (LXV)의 단량체의 제조는 특허 출원 WO 03/020790에 기술되어 있다. 거기에서 언급된 것과는 달리, 이는 추가의 가능성으로만 본 발명의 본 중합체 내로 도입되어, 추가의 개질을 할 수 있게 한다.

생성 중합체의 박본으로서 작용할 수 있는 화학식 (LXIX) 내지 (LXXVI)의 단량체는 하기 문헌에서 기술된 바와 같이 제조될 수 있다:

화학적 (LXIX)의 구조 단위는 예를 들어 [Oae *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1981, 54, 2374 - 78]에서 기술된 바와 같이 제조될 수 있다. 화학식 (LXX)의 구조 단위의 혼입을 위한 단량체는 예를 들어, [Bischke *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 3675 - 81]에 기술된 바와 같이 제조될 수 있다. 특허 출원 WO 00/46321은 다른 공단량체 중에서 유형 (LXXI)의 단량체의 합성을 기술한다. $VV = 0$ 인 화학식 (LXXII)의 단량체의 제조는 [Costero *et al.*, *J. Chem. Res. Miniprint*, 1994, 4, 761 - 769]에 기술되어 있다. $VV = 0$ 인 화학식 (LXXIII)의 단량체의 합성은 예를 들어, [Wang *et al.*, *Eur. J. Med. Chem. Chin. Ther.*, 1999, 34, 215 - 224]에 보고되어 있다. 화학식 (LXXIV)에서 나타난 구조의 단량체의 제조 방법은 예를 들어, 특허 출원 WO 03/020790에 기술되어 있다. $VV = SI$ 인 유형 (LXXV)의 화합물은 [Bailweg *et al.*, *Silicon Chemistry*, 2002, 1, 57 - 60]에 기술되어 있고, 화학식 (LXXVI)의 단량체의 합성은 $VV = 0$ 에 대해 [Williams *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, 2259 - 2260]에 기술되어 있다. 유형 (LXXVII)의 화합물은 예를 들어, WO 04/041901에 기술된 바와 같이 합성될 수 있고, 유형 (LXXVIII)의 화합물은 미공개 특허 출원 EP 03014042.0에 기술된 바와 같이 합성될 수 있다.

본 발명의 중합체에서 화학식 (I)의 구조 단위를 초래하는 단량체는 다하이드로페난트렌이나, 또는 9,10 위치에서 직접하게 치환되고, 2,7 위치 상에서 이러한 단량체 단위가 중합체 내로 혼입될 수 있게 하는 적합한 작용을 가진 상용하는 질소-함유 유도체이다.

상기 다하이드로페난트렌 화합물의 합성에 관한 문헌은 수많은 방법, 예를 들어, 피나콜을 초래하는 o-프로모아스테렌 (Scherf *et al.*, *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 655 - 58) 사이의 Ni(COO)₂ 촉매화된 캐스케이드 반응에 관한 것이다. 마찬가지로 상기 피나콜은 그러나 시약, 유기리튬 화합물 또는 유기아민 화합물과 페난트렌퀴논의 이중 반응에 의해 수득될 수 있다. 우선 페난트렌퀴논 상에서 유기금속 Mg, Li 또는 Zn 시작과의 반응을 수행하고, 끝에 예를 들어 브로모 작용기와 같은, 중합을 허용하는 작용기를 도입하는 것이 바람직할 수 있다. 마찬가지로, 우선 페난트렌퀴논을 예를 들어 브롬화물과 함께 작용화한 다음, 유기금속 Mg, Li 또는 Zn 시작과의 반응을 수행하는 것이 바람직할 수 있다.

유기금속 Mg, Li 또는 Zn 시작과의 반응에 의해 형성된 피나콜은 에테르화되어, 용매성 지환체를 추가로 도입할 수 있다. 더욱이, 문헌 (F. Uckert, *thesis*, University of Mainz 1999)에 기술된 바와 같은 에스테르 작용기 또한 여기에서 가능할 수 있는 것이다. 그러나, 중합체에서 카르보닐 작용기의 발생과 관련한 이런 연구는, 예성된 $n \rightarrow \pi^*$ 전이 (예를 들어, Norrish 유형 I 분열)을 초래하는 반응 경로가 알려져 있지 않기 때문에, 본 발명에서 제외될 것이다.

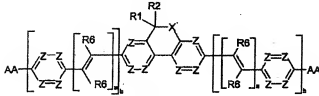
비대칭 (unsymmetrical) 다하이드로페난트렌 유도체는 예를 들어, 상기 기술된 바와 같이 페난트렌퀴논과 유기금속 Mg, Li 또는 Zn 시작의 1 당량과의 반응, 형성된 알콜의 후속한 에테르화 및 또는 유기금속 Mg, Li 또는 Zn 시작의 2 당량과의 반응, 한번 더 에테르화가 후속함으로써 수득될 수 있다.

유기금속 Mg, Li 또는 Zn 시작과의 이중 반응 및 후속하는 알킬화의 결과는 비아닐 축 (직접 효과) 내에서 올바른 위치에서 용매성 지환체를 도입하는 것뿐만 아니라 추가의 작용기를 도입하는 것을 가능하게 한다. 따라서, 예를 들어 디브로모 유도체는 예를 들어 현소 브롬 또는 NBS에 의한 브롬화물과 의해 생성될 수 있고, 이는 중합에서 단량체로서 직접 사용되거나, 또는 당량계에 공지환 방법에 의해 예를 들어 마찬가지로 중합에서 사용할 수 있는 스타네이트 또는 보르산 유도체로 전환될 수 있다.

다른 합성 경로, 예를 들어 광화학 변이체 (비발-지환된 비발의 조사)는 다이오드 조작에서 단축될 수 있음을 초래하고 따라서 바람직하지 않은 것으로 밝혀진 벤질계 수소 원자를 갖고 있는 다하이드로페난트렌을 생성한다 (Laarhoven *et al.*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 1978, 915 - 22).

중합체에서 화학식 (I)의 단위를 생성하는 단량체는 신규하고 따라서 마찬가지로 본 발명의 주제이다.

따라서, 본 발명은 하기 화학식 (CVII)의 이작용성 단량체성 화합물을 추가로 제공하는데 :



화학식 (CVII)

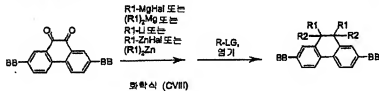
동일하거나 또는 상이할 수 있는 2 개의 작용기 AA는 C-C 커플링 조건 하에 공중합하고 ; 추가의 기호는 화학식 (I)에서와 동일한 의미를 가지는데, 단 모든 라디칼 R1 내지 R4가 동시에 불소 또는 염소일 수 있는 없음을 특징으로 한다.

AA는 바람직하게는 군 Cl, Br, I, O-토실레이트, O-트리플레이트, O-SO₂R₅, R(OH)₂, R(OR)₂ 및 Sn(R₅)₃로부터 선택된다.

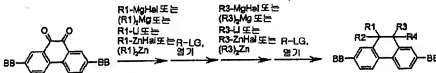
C-C 커플링 반응은 바람직하게는 SUZUKI 커플링, YAMAMOTO 커플링 및 STILLER 커플링으로부터 선택된다.

여기서, 반응 후에 중합체에서 화학식 (L X X IX) 내지 (CVI)의 구조 단위를 초래하는, 화학식 (CVII)의 단량체성 화합물이 특히 바람직하다.

본 발명은 또한 화학식 (CVI)의 대칭성, 단량체성, 이작용성 화합물을 제조하기 위해 화학식 (CVII)에서 나타난 바와 같은 방법 또는 화학식 (CVII) (여기서, X는 C(R3)(R4)이고 Z는 C(R5)이고 또한 R1 및 R3는 각각 알킬 또는 아릴기이고, R2 및 R4는 각각 알콕시기임)의 비대칭성, 단량체성 이작용성 화합물을 제조하기 위해 화학식 (CIX)에서 나타난 방법을 제공하며, 상기 방법은 페넨트렌키논을 유기마그네슘 또는 유기리튬 또는 유기아민 화합물과 반응시키고, 이어서 열가성 조건 하에 알킬화 시약 R-LG와 반응시키는 것을 특징으로 한다 :



화학식 (CVIII)



화학식 (CIX)

(식 중, 사용된 기호는 하기 의미를 가짐 :

BB는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 H이거나 또는 AA에 대해 상기에서 기술된 바와 동일한 의미를 가지고 ;

R-LG는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 알킬화 시약이고, 여기서, R은 알킬기, 바람직하게는 탄소수 1 내지 8의 선형 또는 분지형 알킬체이고, LG는 친핵성 지방족 치환 조건 하에 이탈기로서 반응하는 기, 바람직하게는 Cl, Br, I, O-토실레이트 또는 O-트리플레이트이며 ;

R1, R3는 각각 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴기이고 ;

R2, R4는 각각 알콕시기 O-R (여기서, R은 상기 정의된 바와 같은)이고 ;

Hal은 F, Cl, Br, I임).

비대칭 단량체성 화합물을 합성하기 위해, 유기금속 Mg, Li 또는 Zn 시약을 첨가하고 이어서 알킬화제와 반응시키는 것을 포함하는 순서는 연속해서 2회 수행된다.

본 발명의 목적을 위해, 유기마그네슘 화합물은 하나 이상의 Mg-C 결합을 갖는 화합물로, 그러니드 화합물로서는 R₂Mg 뿐만 아니라 R-Mg 할라이드 (R = 알킬, 아릴)가 바람직하다. 유기리튬 화합물은 표현적으로 허용되는 경우 다중성 결합과 함께, 하나 이상의 Li-C 결합을 갖는 화합물로, 가장 간단한 경우 R-Li, 예를 들어, 페닐리튬, 부틸리튬, 메틸리튬이다. 유기아민 화합물은 하나 이상의 Zn-C 결합을 갖는 화합물로, 화학식 R₂Zn 또는 R-Zn 할라이드 (R = 알킬, 아릴)의 화합물인 것이 바람직하다.

에테르화에 적합한 열기는 바람직하게는 금속 수소화물, 예를 들어 나트륨 수소화물, 금속 카르보네이트, 예를 들어 나트륨 카르보네이트 또는 칼륨 카르보네이트, 또는 금속 알콕사이드, 예를 들어 나트륨

메톡시드, 나트륨 메톡시드 또는 칼륨 tert-부톡시드이다.

화학적 (CIV) 또는 (CIX) 에서 나타난 바와 같은 방법의 바람직한 구현에서, 그리나드 화합물은 유기금속 시작으로서 사용된다.

본 발명의 중합체는 일반적으로 하나 이상의 단량체가 화학식 (I) 에 의해 기술되고, 존재한다면 추가의 단량체가 화학식 (II) 내지 (L X VIII) 에 의해 기술된다. 하나 이상의 유형의 단량체의 중합에 의해 제조된다. 기본적으로 많은 적절한 중합 반응이 있다. 그러나, 모두가 C-C 결합을 초래하는 일부 유형은 본 목적에 특히 유용한 것으로 밝혀졌다:

(A) SUZUKI 중합

(B) YAMAMOTO 중합

(C) STILLER 중합.

중합이 상기 방법에 따라 수행될 수 있는 방법 및 그 후 중합체가 반응 매질로부터 분리제거되고 정제될 수 있는 방법은, 예를 들어 WO 03/048225 및 WO 04/022626 에 상세히 기술되어 있다.

또한, 순수한 물질로서가 아니라, 대신 임의의 추가의 목적하는 중합체성, 올리고머성, 수지성 또는 저분자량 물질과 함께 혼합물 (혼화물)로서, 본 발명의 중합체를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 이는 예를 들어 전기적 성질을 향상시키고, 단일 선 상태에서 상온 상태로의 전이에 영향을 미치거나 또는 그 자체가 병용체가 될 수 있다. 그러나, 전기적으로 불활성 물질은 또한 예를 들어 형성된 중합체 필름의 형태에 영향을 미치거나 또는 중합체 용액의 정도에 영향을 미치기에 적절할 수 있다. 따라서, 상기 혼화물은 또한 본 발명에 의해 제공된다.

본 발명은 하나 이상의 용매 내에 본 발명에 따른 하나 이상의 중합체 또는 혼화물을 포함하는 용액 및 제형물을 추가로 제공한다. 중합체 용액이 제조될 수 있는 방법은 예를 들어, WO 02/072714, WO 03/019694 및 여기에 언급된 문헌에서 기술된다. 상기 용액은 예를 들어 면역 고정 방법 (예를 들어, 스크린 고정) 또는 프린팅 방법 (예를 들어, 잉크젯 프린팅)에 의해 얇은 중합체 층을 생성하기 위해 사용될 수 있다.

본 발명의 중합체는 PLED 에서 사용될 수 있다. PLED 가 생성될 수 있는 방법은 WO 04/037887 에서 일련의 방법으로서 포괄적으로 기술되어 있으며, 이는 개별적인 경우를 위해 적절한 개조될 수 있다.

상기 기술된 바와 같이, 본 발명의 중합체는 PLED 또는 상기 방법으로 생성된 디스플레이에서 전계발광 물질로서 매우 특히 유용하다.

본 발명의 목적을 위해, 전계발광 물질은 PLED 에서 활성층으로서 사용될 수 있는 물질이다. "활성층"은 층이 전기장의 적용 시 빛을 조사 (빛-방출층) 할 수 있고/있거나 또는 포토리트 및/또는 네거티브 전하의 주입 및/또는 수송을 향상시키는 것 (전하 주입 또는 전하 수송층) 을 의미한다.

따라서, 본 발명은 또한 PLED 에서 특히 전계발광 물질로서의 본 발명에 따른 중합체의 사용을 제공한다.

따라서, 본 발명은, 하나 이상이 본 발명에 따른 하나 이상의 중합체를 포함하는 하나 이상의 활성층을 갖는 PLED 를 제공한다. 활성층은 예를 들어, 빛-방출층 및/또는 전하 수송층 및/또는 전하 주입층일 수 있다.

본 특허 출원 내용 및 또한 하기 추가의 실시예는 PLED 및 상응하는 디스플레이를 위한 본 발명에 따른 중합체 또는 혼화물의 사용에 관한 것이다. 광세서의 이러한 제한에도 불구하고, 당업자는 추가의 진보성 및 형성성이 없애, 다른 전자 장치, 예를 들어 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전자 회로 트랜지스터 (OET), 유기 백막 트랜지스터 (OBT), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 광수용체 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 에서의 추가의 적용을 위해, 즉 단지 일부 적용을 위해 본 발명의 중합체를 이용할 수 있을 것이다.

마찬가지로 상응하는 장치 및 또한 이러한 장치 그 자체에서의 본 발명에 따른 중합체의 사용은 본 발명의 주제이다.

실시예

파트 A : 화학식 (I) 의 단위 (디하이드로페난트렌 (= DHP) 단위) 를 위한 본 발명에 따른 단량체의 합성

A 1 대칭성 DHP 단량체의 합성

A 1.1 2,7-치환된 9,10-디부틸-9,10-디메톡시-9,10-디하이드로페난트렌의 합성

A 1.1.1 9,10-디부틸-9,10-디하이드로페난트렌-9,10-디올의 합성

n-부틸마그네슘 클로라이드 (0.6 몰) 2.0 M 용액 300 ml 을 건조 THF 800 ml 중의 페난트렌퀴는 41.75 g (0.2 mol) 의 용액에 10°C 의 내부 온도에서 1.5 시간에 걸쳐 첨가하고, 이어서 상기 혼합물을 RT 에서 6 시간 동안 교반하였다. 포화 NH₄Cl 용액 125 ml 로 가수분해한 후, 정제물을 석션으로 여과제거하고,

메틸 아세테이트로 세척하고, 여과액을 물로 2 회 추출하고, 유기상을 Na₂SO₄ 로 건조시켰다. 이어서,

용매의 증발 후에 잔존한 갈색 고체를 EtOH/H₂O (70 : 30) 로부터 2 회 재결정화하였다. 무색의 침 (needle) 60.6 g (93%) 을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.68 (dd, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2 H), 7.55 (dd, ³J_{HH} = 6.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2 H), 7.33 (m, 4 H), 2.04 (s, D₂O 와 교환가능함, 2 H, OH), 1.75 (m, 2 H, 알킬), 1.44 (m, 2 H, 알킬), 1.32 (m, 2 H, 알킬), 1.1 (m, 2 H, 알킬), 1.00 (m, 2 H, 알킬), 0.77 (m, 2 H, 알킬), 0.73

(t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 6 H, 알킬).

A 1.1.2 9,10-디부틸-9,10-디메톡시-9,10-디하이드로페난트렌의 합성

건성 DMSO 80 mL 중의 상기에서 제조된 디올 26.6 g 을 건성 DMSO 80 mL 중의 NaH (광유 중 60%, 250 mmol), 10g 의 현탁액에 약 15°C 의 내부 온도에서 30 분 넘게 적가하고, 상기 혼합물을 RT 에서 추가 30 분 동안 교반하고, 이어서 MeI (250 mmol) 16 mL 을 주사기를 이용해 1 시간에 걸쳐 적가하고, 상기 용액을 추가로 2 시간 동안 교반하였다. 이어서, 15% NH_4OH 80 mL 을 적가하고, 반응 혼합물을 에틸 아세테이트로 2 회 추출하고, 조합된 유기상을 물로 3 회 세척하고, Na_2SO_4 로 건조시켰다. 감압 하에서 용매를 제거하여, RP-HPLC 에 따라 순도 99.0% 을 갖는 베이지색 오일을 수득하고, 이를 연이어 반응에 추가의 정제 없이 사용하였다.

1H -NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.64 (dd, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, $^4J_{HH} = 2.3$ Hz, 2 H), 7.51 (dd, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, $^4J_{HH} = 2.3$ Hz, 2 H), 7.28 (m, 4 H), 3.70 (s, 6 H, OMe), 2.13 (m, 2 H, 알킬), 1.52 (m, 2 H, 알킬), 1.16 (m, 2 H, 알킬), 1.08 (m, 2 H, 알킬), 0.97 (m, 2 H, 알킬), 0.88 (m, 2 H, 알킬), 0.87 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 6 H, 알킬).

A 1.1.3 2,7-디브로모-9,10-디부틸-9,10-디메톡시-9,10-디하이드로페난트렌 (EM1)의 합성

9,10-디부틸-9,10-디메톡시-9,10-디하이드로페난트렌 28.9 g (82 mmol) 을 건성 DMF 190 mL 중에 용해시키고, 브롬 17 mL (0.33 mol) 을 알을 중에서 냉각시킴으로써 1 시간에 걸쳐 적가하고, 이어서 상기 혼합물을 RT 에서 48 시간 동안 교반하였다. 이 시간 후, 포화 Na_2SO_3 용액 125 mL 을 첨가하고, 혼합물을 CH_2Cl_2 로 2 회 추출하고, 조합된 유기상을 포화 $NaHCO_3$ 용액으로 3 회 재추출하고, Na_2SO_4 로 건조시켰다.

용매 제거 후 잔존한 황색 고체를 MeOH/i-PrOH로부터 3 회 재결정화하였다. RP-HPLC 에 따라 순도 > 99.98% 을 갖는 무색 결정 17.6 g (42%) 을 수득하였다.

1H -NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.65 (d, $^4J_{HH} = 1.7$ Hz, 2 H), 7.43 (m, 4 H), 3.67 (s, 6 H, OMe), 2.11 (m, 2 H, 알킬), 1.44 (m, 2 H, 알킬), 1.10 (m, 6 H, 알킬), 0.67 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 6 H, 알킬), 0.59 (m, 2 H, 알킬). 브롬 원자의 2.7 위치를 NOE 광도법에 의해 확인하였다.

A 1.1.4 9,10-디부틸-9,10-디메톡시-9,10-디하이드로페난트렌-2,7-비스(보르산 에틸렌 글리콜 에스테르) (EM2)의 합성

THF 270 mL 중의 Mg 4.9 g (203 mmol), 요오드 100 mg (0.4 mmol), 디클로로메탄 0.75 mL (9.5 mmol) 및 2,7-디브로모-9,10-디부틸-9,10-디메톡시-9,10-디하이드로페난트렌 49.3 g (96.6 mmol) 으로부터 제조된 그리나드 용액을 THF 125 mL 중의 B(OMe)₃ 30.1 g (590 mmol) 용액에 -75°C 에서 2 시간에 걸쳐 적가하였다.

상기 혼합물을 6 시간 동안 0°C 로 가온시켰으며, 그 후 현탁액의 정도가 실질적으로 증가하였다. 현탁액을 에틸 아세테이트로 100 mL 로 희석하고, 방출산 15 mL 및 H₂O 35 mL 과 혼합하고, 유기상을 분리제거하고, 1 M HCl 로 2 회 세척하고, Na_2SO_4 로 건조시켰다.

감압 하에 용매를 제거한 후 잔존한 시료를 건성 톨루엔 175 mL 에 현탁하고, 에틸렌 글리콜 (193 mmol) 10.8 mL 을 첨가하고, 상기 혼합물을 물 분리기 상에서 끓였다. 이제 맑은 용액을 감압 하에 증발시키고, 고체 잔류물을 에틸 아세테이트로부터 1 회, 톨루엔/헵탄으로부터 3 회 재결정화하였다. RP-HPLC 에 의해 결정된 순도 99.97% 을 갖는 무색 결정으로서 비스보르산 에스테르 32 g (66%) 을 수득하였다.

1H -NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.96 (s, 2 H), 7.75 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 2 H), 7.69 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 2 H), 4.38 (s, 8 H, 에틸렌), 3.70 (s, 6 H, OMe), 2.12 (m, 2 H, 알킬), 1.48 (m, 2 H, 알킬), 1.17 (m, 2 H, 알킬), 1.03 (m, 2 H, 알킬), 0.94 (m, 2 H, 알킬), 0.65 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 6 H, 알킬), 0.57 (m, 2 H, 알킬).

A 1.2 2,7-치환된 9,10-(4-tert-부틸페닐)-9,10-디메톡시-9,10-디하이드로페난트렌의 합성

A 1.2.1 2,7-디브로모페난트렌퀴논의 합성

페난트렌퀴논은 62.5 g (300 mmol) 을 농축 H_2SO_4 750 mL 에 용해시키고, 실온에서 NBS 106.8 g (600 mmol) 과 혼합하였다. 30 분 동안 격렬하게 교반한 후, 어두운 색 슬러리를 알을물 2 L 에 붓고, 밝은-적색 침전물을 석션으로 여과제거하고, 물로 세척하고, EtOH (500 mL) 에서 교반하였다. 석션으로 재생 여과하고 CH_2Cl_2 중에서 끓여서, 디브로마이드 (85 g, 77%) 를 추가의 반응에 충분한 순도 (1H -NMR 에 따라 98%) 로 수득하였다.

1H -NMR (d_6 -DMSO): [ppm] = 8.21 (d, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, 2 H), 8.08 (d, $^4J_{HH} = 2.3$ Hz, 2 H), 7.95 (dd, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, $^4J_{HH} = 2.0$ Hz, 2 H).

A 1.2.2 2,7-디브로모-9,10-비스-(t-부틸페닐)-9,10-디하이드록시-9,10-디하이드로페난트렌의 합성

건성 THF 620 mL 중의 4-tert-부틸브로모벤젠 132.2 g (621 mmol) 및 Mg 15.1 g (621 mmol) 으로부터 제조된 그리나드 시약을 건성 THF 500 mL 중의 디브로모페난트렌퀴논 75.5 g (207 mmol) 의 현탁액에 0°C 에서 30 분 동안 적가하였다. 생성 녹색 용액을 RT 에서 1 시간 동안 교반한 다음, 포화 NH_4Cl 용액 200 mL 과 혼합시키고, 석션해서 생성 침전물로부터 여과제거하고, 후자를 에틸 아세테이트로 세척하고, 여과액을 물로 2 회 추출하였다. 조합된 유기상을 Na_2SO_4 로 건조시키고, 용매에서 분리하고, 잔존한 고체

를 MeOH 내에서 끓였다. 무색 고체로서 다음 86.6 g (66%) 을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : [ppm] = 7.73 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2 H), 7.66 (d, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 2 H), 7.53 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2 H), 7.27 (m, 4 H), 7.22 (m, 4 H), 2.23 (s, D₂O 와 교환가능함, 2 H, O-H), 1.24 (s, 18 H, t-Bu).

A 1.2.3 2,7-디브로모-9,10-비스-(*t*-부틸페닐)-9,10-디메톡시-9,10-디히드로페난트렌 (EM3) 의 합성
상기에서 제조된 디히드로페난트렌을 69.3 g 을 건선했던 DMSO 180 mL 중의 NaH 13.1 g (광유 중 60% 분산액, 328 mmol) 의 현탁액에 RT 에서 한반에 조금씩 첨가하고, 어두운 색 용액을 RT 에서 30 분 동안 교반하였다. 이어서, MeI (328 mmol) 20.4 mL 을 첨가하여, 무색 고체를 형성하였다. 3 시간 후, 15% NH₄OH 180 mL 및 MeOH 100 mL 을 첨가하고, 검정 슬라지를 석션으로 여과하고, 고체를 물 및 EtOH 로 세척하였다. 고체를 EtOH/물투옴으로부터 3 회 재결정화하여, > 99.90% (RP-HPLC) 의 순도를 갖는 비스메이트 47 g (65%) 을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : [ppm] = 7.77 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H), 7.58 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2 H), 7.48 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2 H), 7.31 (br, d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2 H), 7.27 (br, d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2 H), 6.74 (br, d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2 H), 6.25 (br, d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2 H), 2.77 (s, 6 H, O-Me), 1.29 (s, 18 H, t-Bu). 브롬 원자의 2.7 위치를 NOE 광도법에 의해 확인하였다.

A 1.2.4 9,10-비스-(*t*-부틸페닐)-9,10-디메톡시-9,10-디히드로페난트렌-2,7-비스(보론산 에틸렌 글리콜 에스테르) (EM4) 의 합성

건선했던 THF 100 mL 중의 상기 언급된 DHP 디브로마이드 23.6 g (35.6 mmol) 및 Mg 1.8 g 으로부터 제조된 그리나드 시약을 건선했던 THF 50 mL 중의 8(OMe)₂ 11.1 g 을 포함하는 용액에 -60°C 에서 4 시간에 걸쳐 첨가하였다. RT 로 데운 후, 점성의 RS 를 빙초산 10 mL 및 물 50 mL 로 희석하고, 에틸 아세테이트로 3 회 추출하였다. 조반한 유기상을 포화 NaCl 용액으로 2 회 세척하고, Na₂SO₄ 로 건조시켰다. 감압 하에 용매를 제거한 후 잔존한 무색 거품을 물투옴 100 mL 에 현탁시키고, 에틸렌 글리콜 (71.2 mmol) 4 mL 을 첨가하고, 혼합물을 빙초산 물의 양에 일정해질 때까지 급게 가열하였다. 이어서, 용매를 증류 제거하고, 잔존한 고체를 에틸 아세테이트로부터 4 회 재결정화하였다. 비스보론산 에스테르 17 g (74%) 을 > 99.90% (RP-HPLC) 의 순도를 갖는 무색 결정으로서 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : [ppm] = 7.99 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H), 7.92 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 2 H), 7.78 (d, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 2 H), 7.36 (br, d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2 H), 7.22 (br, d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 H), 6.72 (br, d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H), 6.24 (br, d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2 H), 4.33 (m, 8 H, 에틸렌), 2.73 (s, 6 H, O-Me), 1.29 (s, 18 H, t-Bu).

A 2 스피로-DHP 단량체의 합성

A 2.1 스피로[9H-2,3,6,7-테트라키스(2-메틸부틸옥시)플루오렌-9,9'(10'H)-10',10'-디메틸-2,7-디브로모페난트렌] (EM5) 의 제조

그리나드 시약을 건조 장치 내에서 건선했던 THF 250 mL 중의 Mg 5.3 g (216.3 mmol) 및 2-브로모-4,5,3',4'-테트라키스(2-메틸부틸옥시)비페닐 108.3 g (187.4 mmol) 으로부터 제조하고, 이어서 THF 220 mL 중의 2,7-디브로모-10,10-디메틸-10H-페난트렌-9-온 (54.8 g, 144.2 mmol) 용액에 RT 에서 첨가하였다. 상기 혼합물을 4 시간 동안 환류시켰다. 혼합물을 얻기 위해, 알음물 500 mL 중의 HCl 50 mL 내로 그것을 교반하고, 에틸 아세테이트로 추출하고, Na₂SO₄ 로 건조시키고, 감압 하에 용매를 제거하였다.

잔류물을 빙초산 500 mL 및 농축 HCl 10 mL 에 현탁시키고, 4 시간 동안 환류시켰다. 형성된 침전물을 석션으로 여과제거하고, 빙초산, 물 및 MeOH 로 세척하고, i-PrOH 로부터 4 회 재결정화하였다. RP-HPLC 에 의해 결정된 순도 99.80% 를 갖는 무색 결정 56 g (45%) 을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : [ppm] = 7.72 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1 H), 7.69 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1 H), 7.50 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1 H), 7.44 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H), 7.39 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1 H), 7.16 (br, s, 1 H), 7.00 (br, s, 1 H), 6.94 (br, s, 1 H), 7.00 (br, s, 1 H), 6.90 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1 H), 5.74 (br, s, 1 H), 3.82 (m, 6 H), 3.12 (m, 2 H), 0.5 - 2.1 (m, 42 H).

A 3 비대칭 DHP 단량체의 합성

A 3.1 2,7-디브로모-9,10-디메톡시-9-페닐-10-p-톨릴-9,10-디히드로페난트렌 (EM6) 의 제조

60% 강도 분산제로서 광유 중 NaH 4.52 g (113 mmol) 을 건조 장치에 넣고, 건선했던 DMSO 40 mL 을 첨가하고, 이어서 건선했던 DMSO 100 mL 중의 2,7-디브로모-10-메톡시-9-p-톨릴-9,10-디히드로페난트렌-9-올 36.8 g (75.4 mmol) 을 첨가하고, 상기 혼합물을 RT 에서 30 분 동안 교반하였다. 다음, MeI 7.5 mL (113 mmol) 을 알을 내에서 냉각하면서 1 시간에 걸쳐 첨가하고, 혼합물을 RT 에서 1 시간 동안 교반하였다. 혼합물을 얻기 위해, 5°C 로 냉각시키고, 15% NH₄OH 150 mL 을 첨가하고, 침전물을 석션으로 여과제거하고, 물로 2 회 및 MeOH 로 2 회 세척하였다. 그것을 추가로 정제하기 위해, EtOH/물투옴 으로부터 4 회 재결정화하였다. RP-HPLC 에 의해 결정된 순도 99.90% 를 갖는 무색 결정 16.7 g (44%) 을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : [ppm] = 7.67 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1H), 7.63 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1H), 7.57 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H), 7.53 (m, 2 H), 7.37 (br, s, 2 H), 7.28 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz), 7.22 (br, s, 2 H), 2.82 (s, 3 H), 2.79 (s, 3 H), 2.42 (s, 3 H), 1.24 (s, 3 H).

A 4 OPV-OPV 단량체의 합성

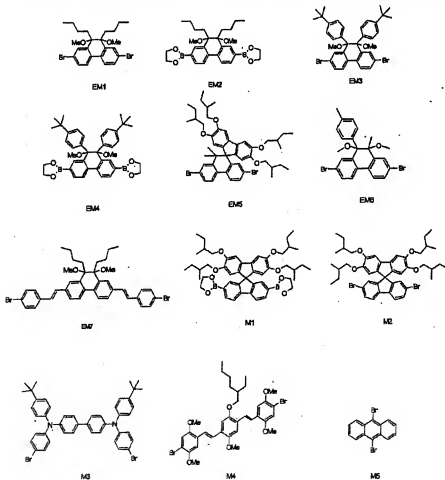
A 4.1 2,7-비스[2-(4-브로모페닐)비닐]-9,10-디부틸-9,10-디메톡시-9,10-디히드로페난트렌 (EM7) 의 제조

디에틸 4-브로모벤질포스포네이트 22.9 g (74.7 mmol) 을 보호 기체 하에 약 5°C 에서 DMF 200 mL 중에 용해시키고, NaOtBu 14.4 g (149 mmol) 과 혼합시켰다. 5°C 에서 30 분 동안 교반한 후, 9,10-디부틸-9,10-디메톡시-9,10-디히드로페난트렌-2,7-디카르발데히드 13.9 g (34 mmol) 을 5°C 의 최대 온도에서 15 분에 걸쳐 첨가하고, 이어서 혼합물을 5°C 에서 1 시간 동안 교반하였다. 혼합물을 얻기 위해, 4M HCl 50 mL 을 첨가하고, 형성된 침전물을 석션으로 여과제거하고, 물 및 MeOH 로 세척하고 건조시켰다. 이어서, 고체를 EtOH/물추출로부터 3 회 재결정화하여, RP-HPLC 에 의해 결정된 순도 99.8% 를 갖는 단량체 21.1 g (87%) 을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : [ppm] = 7.65 (m, 4 H), 7.47 (m, 6 H), 7.41 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 4 H), 7.14 (d, ³J_{HH} = 16.4 Hz, 2 H), 7.11 (d, ³J_{HH} = 16.1 Hz, 2 H), 3.76 (s, 6 H), 2.17 (m, 2 H), 1.55 (m, 2 H), 1.18 (m, 6 H), 0.68 (m, 8 H).

파트 8 : 디히드로페난트렌 단위를 포함하는 중합체의 합성

본 발명에 따른 중합체 (P) 및 비교 중합체 (C) 를 위한 기술된 본 발명의 단량체 (EM) 및 추가의 단량체 (M) 의 구조를 하기에 나타낸다. 이러한 화합물의 합성은 상기 및 WO 03/020790 에 보고되어 있다. 9,10-디브로모안트라센을 구입 (Aldrich, 98%) 하고 디옥산으로부터 재결정화하여 추가로 정제하였다.



81 : 중합체 P3 의 합성

9,10-비스(4-부틸페닐)-9,10-디메톡시-9,10-디히드로페난트렌-2,7-비스(보론산 에틸렌 글리콜 에스테르) (EM4) 50 mol%, 2,7-디브로모-9,10-비스(4-부틸페닐)-9,10-디메톡시-9,10-디히드로페난트렌 (EM3) 20

mol%, N,N'-비스(4-브로모페닐)-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)벤진 (M3) 10 mol% 및 1-(2-메틸실실옥시)-4-메톡시-2,5-비스(4-브로모-2,5-디메톡시스티릴)벤젠 (M4) 20%의 공중합:

EW 1.2888 g (2.0 mmol), EM3 0.5300 g (0.8 mmol), M3 0.3035 g (0.2 mmol), M4 0.5748 g (0.8 mmol), $K_2P_2O_7 \cdot H_2O$ 2.0300 g (8.8 mmol), 톨루엔 6 mL, 디옥산 19 mL 및 물 12.5 mL 을 30 분 동안 혼합물을 통해 이르기론을 통과시킴으로써 탈기시켰다. 이어서, 트리스-o-톨릴포스핀 3.65 mg (12 μ mol) 및 팔라듐 아세테이트 0.45 mg (2 μ mol) 을 보호 기체 하에 첨가하였다. 전담액은 87°C의 내부 온도에서 아르곤의 연료 친물질층 (blanket) 하에 격렬하게 교반하였다 (온화한 환류). 20 분 후, 높은 점도 때문에 추가의 톨루엔 15 mL 을 첨가하였다. 30 분 후, 3,4-비스(2-메틸부틸옥시)벤진보론산 12 mg 을 첨가하였다. 추가의 60 분 동안 가열한 후, 3,4-비스(2-메틸부틸옥시)브로모벤젠 20 mg 을 첨가하고, 혼합물을 또다른 60 분 동안 환류시켰다.

반응 용액을 5% 강도 수성 나트륨 디에틸디타옥카르바메이트 트리하이드레이트 용액으로 65°C 에서 4 시간 동안 교반하였다. 유기상을 H_2O 로 3 회 세척하고, 메탄올 200 mL 내로 적가하여 도입함으로써 침전시켰다. 중합체를 톨루엔 120 mL 중에 용해시키고, Celite 를 통해 여과시키고, MeOH 200 mL 에 의해 침전시키고, 감압 하에 세척하고 일정 질량으로 건조시켰다. 황색 고체로서 중합체 P3 2.1 g (95%) 을 수득하였다.

1H NMR ($CDCl_3$): [ppm] 8.1 - 6.8 (m, 12.8 H, DHP, TAD arom.); 6.3 (br. s, 1.4 H, DHP); 4.1 - 3.6 (3 \times m, 3.4 H, OC_2H_5 , OC_2H_5); 3.0 - 2.5 (3 \times m, 4.2 H, OC_2H_5 DHP); 1.9 - 0.7 (m, 17.4 알릴 H, 1.3 에서 t-부틸을 포함).

GPC: THF: 1 mL/분, Plgel 10 μ m 혼합원-8 2 \times 300 \times 7.5 mm², 35°C, RI 검출:

M_n = 207000 g/mol, M_w = 58000 g/mol.

B 2: 중합체 P4의 합성

Yamamoto 방법 (WO 04/022626 에 기술된 바와 같음) 에 의한 2,7-디브로모-9,10-비스(t-부틸페닐)-9,10-디메톡시-9,10-디하이드로페난트렌 (EM3) 의 중합:

촉매 용액의 제조:

망간 (0.11 g, 2 mmol) 을 실온에서 DMF 5 mL 중에 용해된 $NiBr_2$ (200 mg, 0.9 mmol) 과 혼합하였다. 톨루엔 15 mL 중에 용해된 비피리딘 150 mg (0.96 mmol) 및 COO 0.12 mL (1.0 mmol) 을 포함하는 리간드 용액을 서서히 첨가하였다. 5 - 10 분 후, 용액은 짙은 보라색이 되었다. 혼합물을 실온에서 12 시간 동안 격렬하게 교반하였다. 망간 (350 mg, 6.4 mmol) 및 촉매 용액 (2 mL) 을 50°C 에서 아르곤 하에 10 분 동안 교반하였다. 혼합물은 안정한 보라색을 지녔다. 다음, 단량체 (1.06 g, 1.6 mmol) EM3 을 톨루엔 18 mL 중에 용액으로써 첨가하고: 이는 반응 혼합물을 적색으로 변화시켰고, 이어서 혼합물을 50°C 에서 5 일 동안 교반하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 톨루엔 10 mL 로 희석하고, Celite 를 통해 여과하였다. 유기상을 HCl (50 mL) 및 H_2O 로 3 회 세척하고, 메탄올 500 mL 내로 적가하여 도입함으로써 침전시켰다. 중합체를 톨루엔 50 mL 에 용해시키고, MeOH 500 mL 로 침전시키고, 세척하고 감압 하에 건조시켰다. 중합체를 Soxhlet 추출기 내에서 THF/MeOH 1:1 혼합물로 48 시간 동안 추출하고, 톨루엔 50 mL 에 용해시키고, 메탄올 500 mL 에 다시 한번 더 재침전시키고, 역선으로 여과제거하고, 일정 질량으로 건조시켰다. 황색 고체로서 P4 0.6 g (75%) 을 수득하였다.

1H NMR ($CDCl_3$): [ppm] 8.1 - 6.9 (m, 12 H); 6.7 (br s, 2 H); 2.9 - 2.5 (m, 6 H, OC_2H_5); 1.4 - 1.1 (m, 18 알릴 H).

GPC: THF: 1 mL/분, Plgel 10 μ m 혼합원-8 2 \times 300 \times 7.5 mm², 35°C, RI 검출:

M_n = 135000 g/mol, M_w = 30000 g/mol.

추가의 공단량체를 동일한 방법으로 혼합하고, 따라서 추가의 적색-, 녹색- 및 황색-방출 중합체를 제조하였다. 화학식 (1) 의 단위 대소에 스피로비플루오렌 단위를 포함하는 비교 중합체 (이후, C 라고 함) 를 마찬가지로 합성하였다.

모든 상기 중합체를 또한 PLEO 에서 사용하기 위해 평가하였다. 이러한 PLEO 는 각 경우에 2-층 시스템, 즉 기질//ITO/PEDOI//중합체//개스도였다. PEDOI 는 폴리티오렌 유도체 (H.C. Stark, Goslar SA) 이다. Ba/Ag 는 모든 경우에 개소드로서 사용되었다. PLED 가 생성될 수 있는 방법은 WO 04/037887 및 여기에 언급된 문헌에 포괄적으로 기술되어 있다.

본 발명에 따른 중합체의 가장 중요한 장치 성질 (색상, 효율, 작동 전압, 수명) 은 표 1 에 나타나 있고, 화학식 (1) 의 임의의 단위를 포함하지 않는 비교 중합체와 비교되어 있다.

표 1
형구항 1

중합에서 단량체의 비율 [%]					GPC*		전계발광							
디히드로벤조[1,2-b:4,5-b']디퀴린을 포함하는 본 발명에 따른 중합체														
					M_w / M_n g/mol	M_w g/mol	Δ_{max} [nm]	최대 조명 [Cd/A]	100 Cd/m ² 에서의 전압 [V]	CIE 코디네이트	100 Cd/m ² 에서의 수명 [h]			
P1	50 (EM4)	40 (EM3)	10 (M3)			1475000	355000	461	4.0	0.180.15	1700			
P2	50 (EM4)	30 (EM3)	10 (M3)			194000	87600	467	2.69	0.180.18	1000			
P3	50 (EM4)	20 (EM3)	10 (M3)	20 (M4)		360000	43000	522	12.0	0.300.57	15000			
P4	10 (EM7)	50 (M1)	30 (M2)	10 (M3)		419000	132000	468	4.2	0.180.31	2200			
P5	30 (EM7)	50 (M1)	10 (M2)	10 (M3)		203000	34000	489	3.1	0.180.31	8600			

WO 03/020790에서 기술된 바와 같은, 스티렌비닐루오렌을 포함하는 비교 중합체

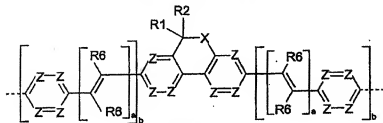
	M1	M2	M3	M4	M_w ($\times 1000$) g/mol	M_w g/mol	Δ_{max} [nm]	전계 조명 [Cd/A]	100 Cd/m ² 에서의 전압 [V]	CIE 코디네이트	100 Cd/m ² 에서의 수명 [h]
C1	50	40	10		523000	132000	454	3.30	4.4	0.160.17	1250
C2	50	30	10	10	360000	89500	457	2.99	4.4	0.160.19	1500
C3	50	20	10	20	363000	64500	520	10.5	3.4	0.260.56	5000

Table 1: 폴리아(디히드로벤조[1,2-b:4,5-b']디퀴린)의 생합 및 (A)와 폴리아(스티렌비닐루오렌)의 비교 : 모든 중합체는 Suzuki 중합에 의해 제조되었다.

* GPC 측정

: THF; 1 ml/min, Pgel 10 μ m 혼합상 2 x 300 x 7.5 mm², 35°C, UV 감광을 폴리스티렌의 방출 측정되었다.

화학적 (1) 의 단위 1 몰% 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 :



화학적 (1)

(식 중, 사용된 기호 및 표시는 하기 의미를 가짐 :

X 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 C(R3)(R4) 또는 N(R3) 이며 :

Z 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 C(R5) 또는 N 이며 :

R1, R2, R3, R4 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 H, 불소, 염소, 브롬, 요오드, CN, N(R6)₂, Si(R6)₂ 또는 B(R6)₂, 탄소수 1 내지 22 (여기서, 하나 이상의 비인접 탄소 원자는 또한 NR6, O, S, O-CO-O, CONR6, Si(R6)₂에 의해 대체될 수 있음)의 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시쇄이며, 하나 이상의 H 원자는 또한 탄소수 5 내지 40 (여기서, 하나 이상의 탄소 원자는 또한 O, S 또는 N에 의해 대체될 수 있으며 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R1에 의해 치환될 수 있음)의 알콕시기, 에테르 아릴기, 아릴기 또는 불소에 의해 대체될 수 있으며, 라디칼 R1 내지 R4 중 둘 이상은 또한 결합하여 고리 시스템을 형성할 수 있고; 단, 하나의 탄소 원자 상의 2 개의 치환체는 동시에 알콕시 또는 아릴콕시 축쇄이지 않으며, 모든 치환체 R1 내지 R4는 동시에 H 이지 않거나 또는 동시에 메틸기이지 않고 ;

R5 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 각 경우에 H, F, CN, N(R6)₂ 또는 B(R6)₂, 탄소수 1 내지 22 (여기서, 하나 이상의 비인접 탄소 원자는 또한 O, S, CO-O, O-CO-O, CONR6, Si(R6)₂에 의해 대체될 수 있음)의 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시쇄이며, 하나 이상의 H 원자는 또한 탄소수 5 내지 40 (여기서, 하나 이상의 탄소 원자는 또한 O, S 또는 N에 의해 대체될 수 있고 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R5에 의해 치환될 수 있음)의 아릴콕시기, 에테르아릴기, 아릴기 또는 불소에 의해 대체될 수 있으며 ; 다수의 라디칼 R5 또는 R1 내지 R4와 함께 있는 R5는 또한 고리 시스템을 형성할 수 있고 ;

R6 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 각 경우에 H, 탄소수 1 내지 22 (여기서, 하나 이상의 비인접 탄소 원자는 또한 O, S, CO-O, O-CO-O에 의해 대체될 수 있음)의 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬쇄이며, 하나 이상의 H 원자는 또한 탄소수 5 내지 40 (여기서, 하나 이상의 탄소 원자는 또한 O, S 또는 N에 의해 대체될 수 있고 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R6에 의해 치환될 수 있음)의 아릴기, 불소에 의해 대체될 수 있고 ;

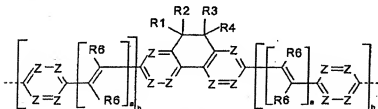
a 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 각 경우에 0 또는 1 이고 ;

b 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 각 경우에 0, 1 또는 2 이고 ;

단, 하나의 아릴렌 단위가 9,10-디알킬-9,10-디하이드로페난트렌인 몰리(아릴렌-비닐렌) 화합물은 본 발명으로부터 배제되며 ; 파선으로 나타난 결합은 중합체에서의 연결을 나타냄).

청구항 2

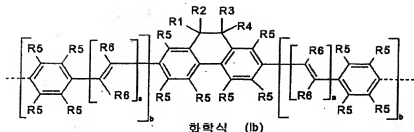
제 1 항에 있어서, X 는 하기 화학식 (1a)에 나타난 바와 같이, C(R3)(R4)인 것을 특징으로 하는 중합체 :



화학적 (1a)

청구항 3

제 2 항에 있어서, Z 는 하기 화학식 (1b)에 나타난 바와 같이, C(R5)인 것을 특징으로 하는 중합체 :



청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 공액된 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 정공 주입 및/또는 수송 성질을 현저히 향상시키는 추가의 단위를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 정공 수송 성질을 가진 단위는 구조 원소 트리아릴아민 유도체, 벤지딘 유도체, 테트라아릴렌-피라-페닐렌디아민 유도체, 페노티아진 유도체, 페녹사진 유도체, 디히드로페나진 유도체, 티안트렌 유도체, 디벤조-*p*-디옥신 유도체, 페녹사타인 유도체, 카르바졸 유도체, 아졸린 유도체, 티오펜 유도체, 피롤 유도체, 푸란 유도체 및 추가의 높은 HOMO 를 갖는 0-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 전자 주입 및/또는 수송 성질을 현저히 향상시키는 추가의 단위를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 전자 수송 성질을 가진 단위는 구조 원소 피리딘 유도체.

피리미딘 유도체, 피리다진 유도체, 피라진 유도체, 안트라센 유도체, 트리아릴보란, 옥사디올 유도체, 퀴놀린 유도체, 퀴놀린 유도체, 페나진 유도체, 아릴보란 및 추가의 낮은 LUMO 를 가진 0-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 제 5 항 및 제 7 항에 따른 각각의 단위의 조합을 포함하는 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 방출 특성을 변경시켜, 전계형광 대신에 전계인광을 수득할 수 있도록 하는 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 실온에서조차 단일선 여기 상태에서 삼중선 여기 상태로의 전이 (transfer) 를 가능하게 하고, 삼중선 상태로부터 고효율로 빛을 방출하는 단위는, 36 초과의 원자수를 갖는 중원자 (heavy atom) 를 포함하는 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 중원자는 8 내지 10 족의 원소 (즉, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 단일선 상태에서 삼중선 상태로의 전이를 돕는 추가의 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 단일선 상태에서 삼중선 상태로의 전이를 돕는 구조 단위는 카르바졸 및 가교된 카르바졸 이량체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 생성 중합체의 형태 또는 방출 색상에 영향을 미치고, 각각이 하나 이상의 비방향족 라디칼 R1 에 의해 치환될 수 있는 탄소 수 6 내지 40 의 방향족 구조 및 스티렌, 베스트리릴아릴렌 및 풀렌 유도체로부터 선택되는 추가의 단위가 사용되는 것을 특징으로 하는 중

합제.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 기술된 구조 원소는 1,4-페닐렌, 1,4-나프틸렌, 1,4- 또는 9,10-안트라센렌, 1,6- 또는 2,7- 또는 4,9-피레닐렌, 3,9- 또는 3,10-페릴렌렌, 2,7- 또는 3,6-페난트렌렌, 4,4'-비페닐렌, 4,4'-테르페닐렌, 4,4'-비-1,1'-나프틸렌, 4,5-디히드로피렌, 4,5,9,10-테트라히드로피렌, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 5,7-디히드로디벤조옥세핀, 시스- 또는 트랜스-인대노플루오렌, 4,4'-스틸렌, 4,4'-비스스티릴아릴렌 및 4,4'-폴리 유도체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 반복 단위 당 평균 2 개 이상의 비방향족 탄소 원자가 치환체에 존재하는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 선형체에서 탄소수 12 초과와 장쇄 치환체가 존재하지 않는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 하기가 화학식 (1) 의 기호에 적용되는 것을 특징으로 하는 중합체 :

X 는 각 경우에 C(R3)(R4) 이고 :

Z 은 각 경우에 CH 이고 :

R1, R3 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각각은 탄소수 1 내지 8 의 직쇄 또는 분지형 알킬쇄이거나 또는 탄소수 5 내지 10 의 아릴기이며 (여기서, 하나 이상의 탄소 원자는 또한 N, S 및/또는 O 에 의해 대체될 수 있고 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R5 에 의해 치환될 수 있음) ;

R2, R4 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각각은 탄소수 1 내지 8 의 직쇄 또는 분지형 알콕시쇄이거나 ;

a 는 화학식 (1) 의 단위가 발충제로서 사용된다면, 각 경우에 1 이고 ;

b 는 화학식 (1) 의 단위가 발충제로서 사용된다면, 각 경우에 1 이고, 그렇지 않다면 각 경우에 0 이며 ;

다른 기호는 제 1 항에서 정의된 바와 같음.

청구항 20

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 화학식 (1) 의 구조 단위는 화학식 (LX XIV) 내지 (CVI) 의 단위로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 화학식 (1) 의 단위 40 몰% 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 22

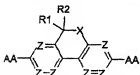
제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항 이상에 따른 하나 이상의 중합체를 포함하는 혼합물 (혼합물).

청구항 23

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항 이상에 따른 하나 이상의 중합체 또는 혼합물을 하나 이상의 용매 내에 포함하는 용액.

청구항 24

하기 화학식 (CVII) 의 단량체성 이작용성 화합물로 :



화학식 (CVII)

동일하거나 상이할 수 있는 2 개의 작용기 AA 는 C-C 커플링 조건 하에 공중합하고, 기호 X, Z 및 R1 내지 R6 는 제 1 항에서 기술된 바와 동일한 의미를 가지며, 단 모든 라디칼 R1 내지 R4 가 동시에 불소 또는 염소일 수 있음을 특징으로 하는 화합물.

청구항 25

제 24 항에 있어서, AA 는 Cl, Br, I, 0-토실레이트, 0-트리플레이트, 0-SO₂RS, B(OH)₂, B(OR)₂ 및 Sn(R₅)₂ (여기서, R₅ 는 제 1 항에서 정의된 바와 같음) 의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 26

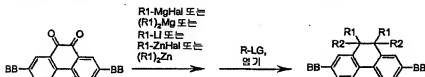
제 24 항 및/또는 제 25 항에 있어서, C-C 커플링 반응은 SUZUKI 커플링, YAMAMOTO 커플링 및 STILLE 커플링으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 27

제 24 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 화학식 (CVII) 의 단량체성 화합물은 중합체 내에서 화학식 (L X X IX) 내지 (CVI) 의 구조 단위를 생성하는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 28

화학식 (CVII) (여기서, X 는 C(R1)(R2) 이고 Z 는 C(R5) 일) 의 대칭성, 단량체성, 이작용성 화합물을 제조하기 위해 화학식 (CVIII) 에서 나타난 바와 같은 방법으로, 페난트렌퀴논을 유기마그네슘 또는 유기리튬 또는 유기아연 화합물과 반응시키고, 이어서 열거성 조건 하에 알킬화 시작 R-LG 와 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법 :



화학식 (CVII)

(식 중, 사용된 기호는 하기 의미를 가짐 :

BB 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 H 이거나 또는 제 25 항에서 AA 에 대해 기술된 바와 동일한 의미를 가지고 :

R-LG 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 알킬화 시작이고 (여기서, R 은 알킬이고, LG 는 친핵성 지방족 치환 조건 하에 이탈기로서 반응하는 기, 바람직하게는 Cl, Br, I, 0-토실레이트 또는 0-트리플레이트임) :

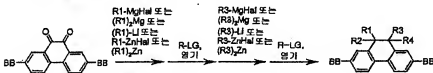
R1 은 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴기이고 :

R2 는 알콕시기 0-R (여기서, R 은 상기 정의된 바와 같음) 이고 :

Hal 은 F, Cl, Br, I 일).

청구항 29

화학식 (CVII) (여기서, X 는 C(R3)(R4) 이고 Z 는 C(R5) 일) 의 비대칭성, 단량체성, 이작용성 화합물을 제조하기 위해 화학식 (CIX) 에서 나타난 바와 같은 방법으로, 페난트렌퀴논을 유기마그네슘 또는 유기리튬 또는 유기아연 화합물과 반응시키고, 이어서 열거성 조건 하에 알킬화 시작 R-LG 와 반응시키고, 이러한 반응 순서를 반복하는 것을 특징으로 하는 방법 :



화학식 (CIX)

(식 중, 사용된 기호는 하기 의미를 가짐 :

BB 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 H 이거나 또는 AA 에 대해 상기에서 기술된 바와 동일한 의미를 가지고 :

R-LG 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 알킬화 시작이고 (여기서, R 은 알킬기, 바람직하게는 탄소수 1 내지 8 의 선형 또는 분지형 알킬체이고, LG 는 친핵성 지방족 치환 조건 하에 이탈기로서 반응하는 기임) :

R1, R3 는 각각 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴기이고 :

R2, R4 는 각각 알콕시기 0-R (여기서, R 은 상기 정의된 바와 같음) 이고 :

Hal 은 F, Cl, Br, I 일).

청구항 30

제 28 항 및/또는 제 29 항에 있어서, 이탈기 LG 가 Cl, Br, I, 0-토실레이트 또는 0-트리플레이트인 것을

특징으로 하는 방법.

청구항 31

제 28 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 금속 수소화물, 알콕사이드 또는 카르보네이트가 첨가제로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 32

제 28 항 내지 제 31 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 그리나드 시약 (Grignard reagent) 이 유기금속 화합물로서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 33

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항 이상에 따른 중합체의 유기 전자 장치에서의 사용.

청구항 34

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항 이상에 따른 중합체의 전기발광 물질로서의 사용.

청구항 35

하나 이상의 활성층을 포함하고, 상기 활성층의 하나 이상은 제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항 이상에 따른 하나 이상의 중합체를 포함하는 유기 전자 장치.

청구항 36

제 35 항에 있어서, 중합체성 발광 다이오드 (PLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 광수용체 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 인 것을 특징으로 하는 유기 전자 장치.